

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I N F O R M A T I O N S H E E T

Applicant: OKAMOTO, Shin
HIRAKAWA, Manabu

Application No.:

Filed: August 30, 2001

For: LIQUID-CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION AND MOLDING

Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119 and/or 120:

| COUNTRY | DATE | NUMBER |
|---------|----------|-------------|
| Japan | 09/05/00 | 2000-268084 |

Send Correspondence to: BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
P. O. Box 747
Falls Church, Virginia 22040-0747
(703) 205-8000

The above information is submitted to advise the USPTO of all relevant facts in connection with the present application. A timely executed Declaration in accordance with 37 CFR 1.64 will follow.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

A handwritten signature in black ink, appearing to read "John W. Bailey", written over a horizontal line.

JOHN W. BAILEY
Reg. No. 32,881

P. O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747

/cqc

(703) 205-8000

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): OKAMOTO, Shin et al.

Application No.:

Group:

Filed: August 30, 2001

Examiner:

For: LIQUID-CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION AND MOLDING



L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

August 30, 2001
2185-0569P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|--------------|
| JAPAN | 2000-268084 | 09/05/00 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY
Reg. No. 32,881
P. O. Box 747
Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/cqc

BSIUB 703-205-8000
OKAMOTO et al.
2185-0569P

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

August 30, 2001

1081

#4



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-268084

出 願 人

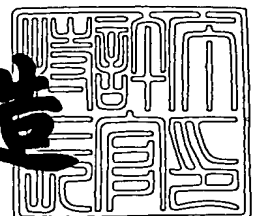
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3065928

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00-549

【提出日】 平成12年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 岡本 伸

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 平川 学

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081514

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100082692

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 蔵合 正博

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007010

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0012809

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

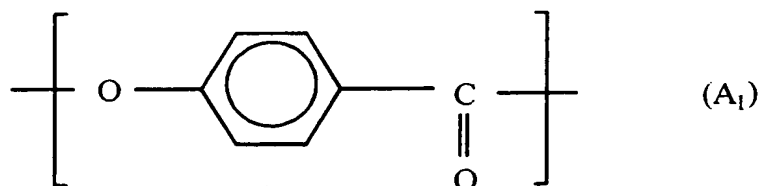
【発明の名称】 液晶樹脂組成物および成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熔融状態で異方性液晶状態を呈する液晶樹脂 1 0 0 質量部に対し、分子量が 6 0 0 0 0 0 を超える超高分子量ポリエチレン 0. 0 1 ~ 1 0 質量部を配合してなる液晶樹脂組成物。

【請求項 2】 液晶樹脂が式 A_1 で表される繰り返し構造単位を少なくとも 3 0 モル%含む請求項 1 に記載の液晶樹脂組成物。

【化 1】



【請求項 3】 液晶樹脂が、内径 1 m m、長さ 1 0 m m のノズルを持つ毛細管レオメータを用い、 $1 0 0 \text{ k g} / \text{c m}^2$ の荷重下において、 $4 ^\circ \text{C} / \text{分}$ の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押し出すときに、溶融粘度が 4 8 0 0 0 ポイズを示す流動温度が $2 6 0 \sim 4 0 0 ^\circ \text{C}$ となる液晶樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液晶樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶樹脂組成物を成形して得た成形体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形時の離型性に優れ、成形品が離型時に変形あるいは破損するおそれの少ない、液晶樹脂組成物およびそれを用いた成形体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

液晶樹脂は、分子が剛直なため熔融状態でも絡み合いを起こさず液晶状態を有するポリドメインを形成し、成形時の剪断により分子鎖が流れ方向に著しく配向

する挙動を示し、一般に熔融液晶型(サーモトロピック液晶)ポリマーと呼ばれている。液晶樹脂は、この特異な挙動のため熔融流動性がきわめて優れ、分子構造によっては高い荷重たわみ温度、連続使用温度を有し、260℃以上の熔融ハンダに浸漬しても変形や発泡が生じない。

このため、液晶樹脂にガラス繊維に代表される繊維状補強材やタルクに代表される無機充填材等を充填した樹脂組成物は、薄肉部あるいは複雑な形状の電気・電子部品に好適な材料である。例えば、リレー部品、コイルボビン、コネクタ、ボリューム部品、コンミテーターやセパレーター等のモーター部品、あるいはコイル、水晶振動子、ICチップ等の素子の封止等に使用されている。

しかし、近年における軽薄短小化の流れの中で、製品形状はますます薄肉化、小型化の要望が強くなっており、製品肉厚が0.2mm以下の製品も多くなっている。このような薄肉部を有する成形品においては、液晶樹脂といえども成形は非常に困難であり、樹脂が完全に充填されないショートショットやバリ等の成形不良が生じ易い。これらの不良を防ぐためには成形時の射出速度や圧力を上げざるをえず、そのため金型からの製品取り出し、すなわち、離型時に製品にかかる圧力を高くする必要がある。この結果、製品の形状や金型の構造によっては離型時に製品が変形あるいは破損し、製品の寸法精度不良や生産時に破損した製品が金型内に残り、これを取除くために生産を一時停止するなど著しい生産性低下を生ずる等の問題が発生することがある。

これらの問題を解決するために、樹脂に離型剤を添加した組成物としたり、樹脂に離型剤を外添することが一般的に行われている。離型剤としては例えば、脂肪酸金属塩類、脂肪酸アミド類、低分子量ポリオレフィン等が一般的に使用されている。特開平2-208035号公報に脂肪酸エステル類を液晶ポリエステルに添加する方法、特開平4-120162号公報に熱可塑性ポリエステルに多価アルコール等を添加する方法、特表平10-505109公報に分子量が1000~10000のポリエチレンを添加する方法、特開平7-233310号公報に分子量が10000~600000のオレフィン重合体を添加する方法がそれぞれ開示されている。

しかし、液晶樹脂のように極めて加工温度の高い樹脂の場合、上記のような離

型剤は、加工時に熱分解を起こしたり、あるいは蒸散してしまう。そのため物性に悪影響を及ぼしたり、あるいはまったく効果がないか十分な効果が得られないことがあるうえ、成形時に成形品表面や内部に発泡を生じる等の問題を引き起こすことがある。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、成形時の製品の変形による寸法精度不良、発泡不良および破損による生産低下等の問題を抑制すると共に、離型性に優れる液晶樹脂組成物およびそれを用いた成形体を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定の分子量以上の超高分子量ポリエチレンを液晶樹脂に添加した組成物により、上記目的を達成し得ることを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明によれば、溶融状態で異方性液晶状態を呈する液晶樹脂 1 0 0 質量部に対し、分子量が 6 0 0 0 0 0 を超える超高分子量ポリエチレン 0 . 0 1 ~ 1 0 質量部を配合してなる液晶樹脂組成物が提供される。

また本発明によれば、上記液晶樹脂組成物を成形して得た成形体が提供される。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の液晶樹脂組成物は、溶融状態で異方性液晶状態を呈する液晶樹脂に特定量の超高分子量ポリエチレンを配合したものである。

本発明の液晶樹脂組成物に用いる液晶樹脂は、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリマーであり、4 0 0 ℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものが望ましい。

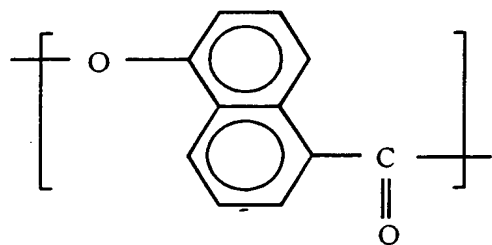
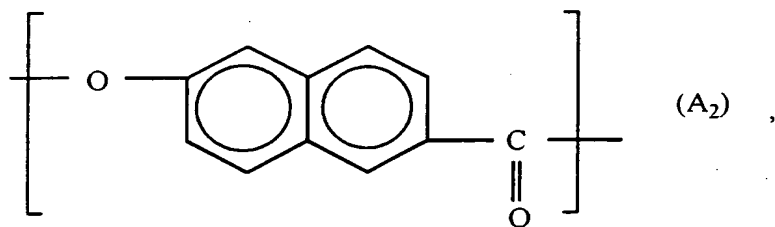
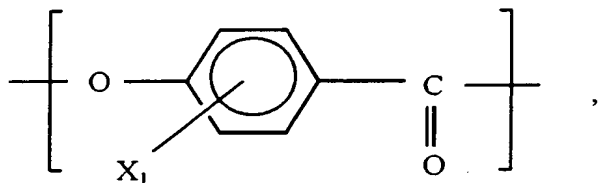
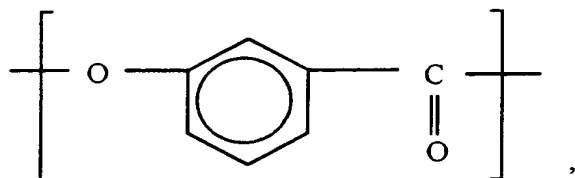
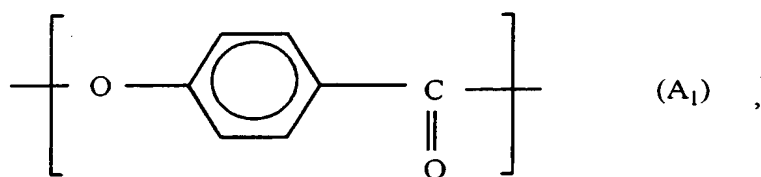
該液晶樹脂の繰返し構造単位としては、下記式で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位(式中 X_1 はハロゲン原子又はアルキル基を示す。)、下記式で示される芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位(式

中、 X_2 はハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示す。)、下記式で示される芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位(式中、 X_2 はハロゲン原子、アルキル基またはアリール基、 X_3 はH原子、ハロゲン原子またはアルキル基を示す。)が例示できるがこれらに限定されない。

【0006】

芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

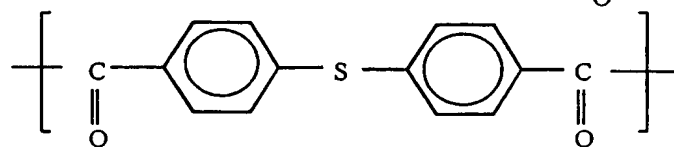
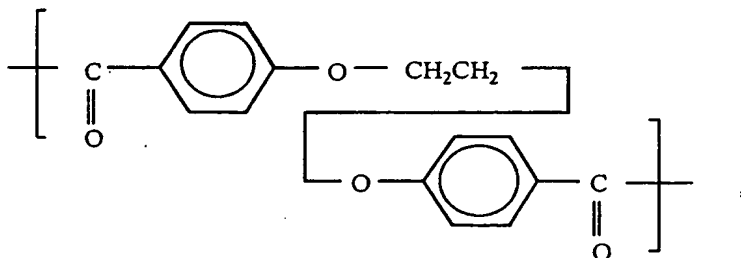
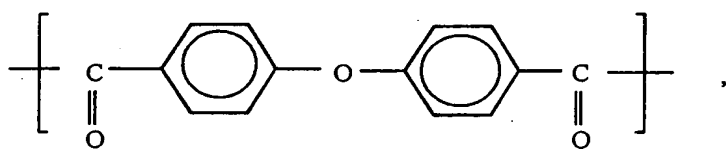
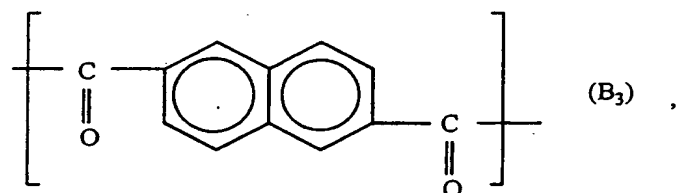
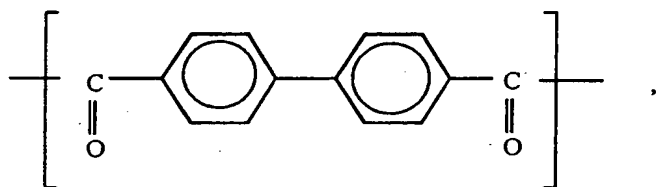
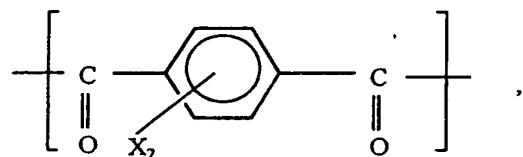
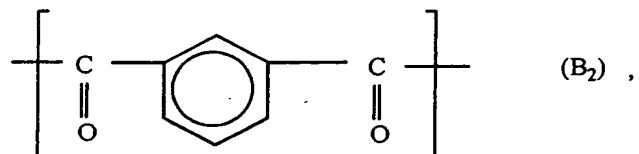
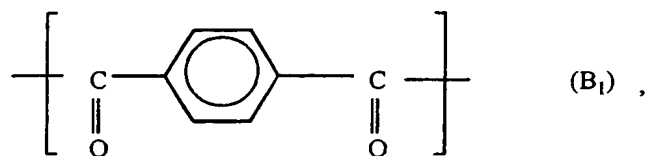
【化2】



【0007】

芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

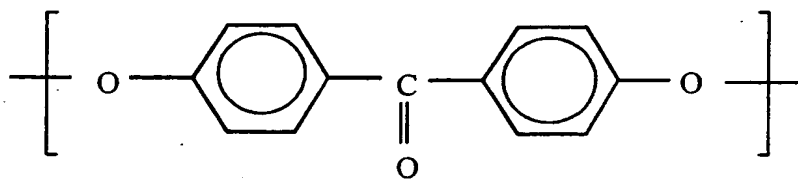
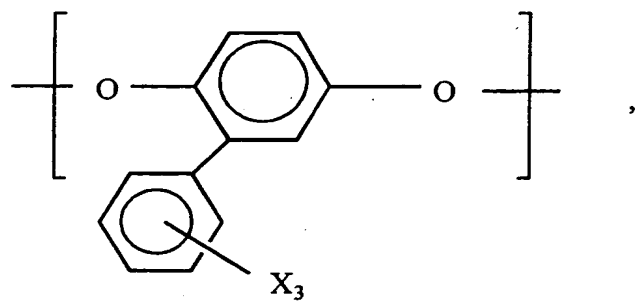
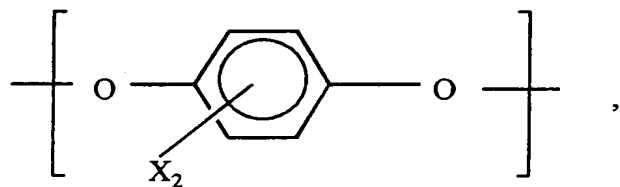
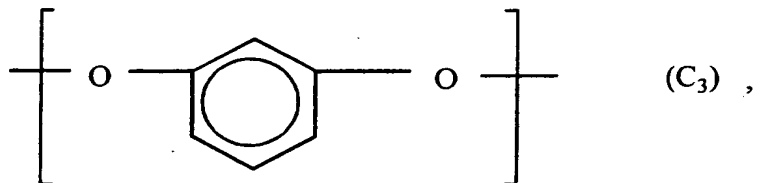
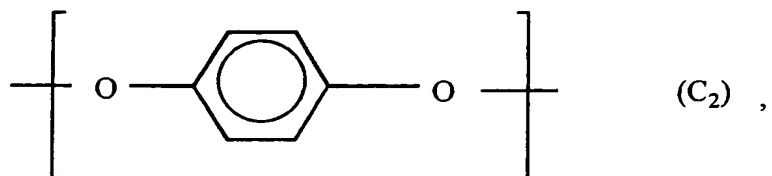
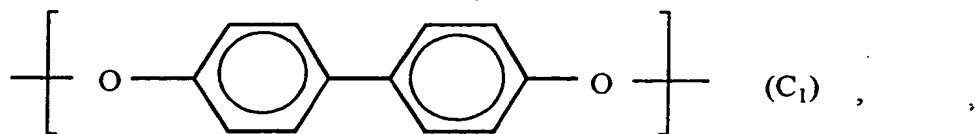
【化 3】



【0008】

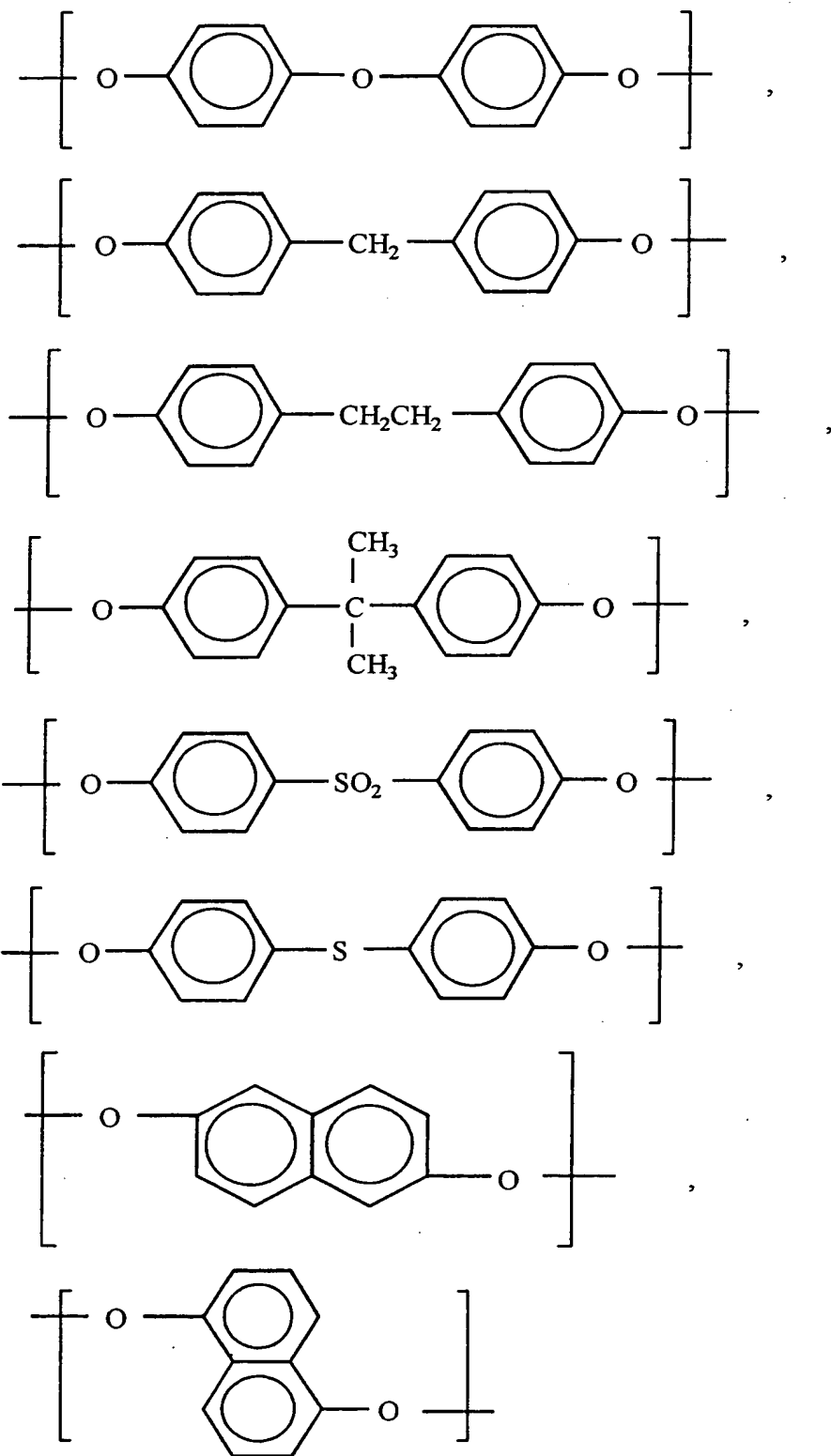
芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：

【化 4】



【0 0 0 9】

【化 5】



【0010】

前記液晶樹脂において、耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましくは、前記式 A_1 で表される繰り返し構造単位を少なくとも30モル%含む液晶樹脂が挙げられる。

また、前記液晶樹脂としては、内径1mm、長さ10mmのノズルを持つ毛細管レオメータを用い、 100 kg/cm^2 の荷重下において、 4°C/分 の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押し出すときに、溶融粘度が48000ポイズを示す流動温度が $260\sim 400^\circ\text{C}$ となる液晶樹脂であること好ましい。この流動温度が、 260°C 未満では、樹脂の耐熱性が不足し、また 400°C を超える場合には、流動性が低く、成形に問題を生じる可能性があるため好ましくない。

好ましい液晶樹脂の繰り返し構造単位の組み合わせとしては、前記式中に示された、 (A_1) 及び (A_2) 、 $(B_1)\sim(B_3)$ 並びに $(C_1)\sim(C_3)$ を、下記(a)～(f)に基づいて組合せたものが好ましい。

(a) : (A_1) 、 (B_1) 又は、 (B_1) と (B_2) の混合物、 (C_1)

(b) : (A_1) 、 (A_2)

(c) : 上記(a)の組合わせにおいて、 (A_1) の一部を (A_2) で置き換えたもの

(d) : 上記(a)の組合わせにおいて、 (B_1) の一部を (B_3) で置き換えたもの

(e) : 上記(a)の組合わせにおいて、 (C_1) の一部を (C_3) で置き換えたもの

(f) : 上記(b)の組合わせに (B_1) と (C_2) の構造単位を加えたもの

基本的な構造となる上記(a)又は(b)の液晶樹脂については、それぞれ、例えば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報等に記載されている。

前記液晶樹脂は、公知の方法により得ることができる。また、市販されている液晶樹脂、例えば、住友化学工業株式会社製の商品名スミカスーパーLCPの各グレード等を用いることもできる。

【0011】

本発明の液晶樹脂組成物に用いる超高分子量ポリエチレンは、その分子量が600000を超えるものであれば良いが、好ましくは、その分子量が800000を超えるもの、更に好ましくは1000000を超えるものが良い。このようなポリエチレンとしては、市販品を用いることもできる。例えば、三井化学株式

会社製の商品名ミリオンの各グレードにおける、分子量が600000を超えるグレード等が挙げられる。

また、市販されている超高分子量ポリエチレンには、用途により粒径や形状の違うグレードがあるが、本発明の用途に対しては超高分子量ポリエチレンの粒径や形状は、効果に影響を与えない。しかし、液晶樹脂に添加する際に使用される混練機等のタイプによっては、超高分子量ポリエチレンの形状は、フレーク状、粉末状、ペレット状等であることが望ましい。

本発明において上記超高分子量ポリエチレンの分子量は、以下の方法により算出したものである。

超高分子量ポリエチレン試料をデカリンに溶解し、約0.03 g/dlの試料溶液を調製しアトランティック型粘度計により、130℃における試料溶液の流下秒数(t)を測定する。得られた流下秒数(t)、ブランク溶媒(デカリン)の流下秒数(t₀)より以下の式(1)から比粘度 η_{sp} を算出する。得られた比粘度 η_{sp} と試料濃度C(g/dl)より以下の式(2)より極限粘度 $[\eta]$ を算出し、さらに極限粘度 $[\eta]$ から、以下の式(3)より分子量M_vを算出する。

$$\text{比粘度 } \eta_{sp} = (t - t_0) / t_0 \cdots (1)$$

ここで、t：試料溶液の流下秒数、t₀：ブランク溶媒(デカリン)の流下秒数

$$\text{極限粘度 } [\eta] = \eta_{sp} / C (1 + K \eta_{sp}) \cdots (2)$$

ここで、K=0.28、 η_{sp} ：比粘度、C：試料濃度(g/dl)

$$\text{分子量 } M_v = 5.37 \times 10^4 \times [\eta]^{1.37}$$

【0012】

本発明の液晶樹脂組成物において、前記超高分子量ポリエチレンの配合割合は、前記液晶樹脂100質量部に対して、0.01～10質量部、好ましくは0.1～1.0質量部である。0.01質量部未満、若しくは10質量部を超える場合には、所望の効果が得られ難い。

【0013】

本発明の液晶樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、各種補強剤や添加剤、更には少量の他の樹脂材料等を配合することができる。配合割合は目的に応じて適宜選択し決定することができる。

各種補強剤や添加剤としては、例えば、ガラス繊維、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維等の繊維状補強材；ホウ酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー等の針状の補強材；ガラスビーズ、タルク、マイカ、グラファイト、ウォラストナイト、ドロマイト等の無機充填材；フッ素樹脂等の摺動特性改良剤；染料、顔料等の着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤等が挙げられる。これらは使用に際して単独若しくは混合物として用いることができる。また、例えば、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸金属塩、フルオロカーボン系界面活性剤等の外部滑剤作用を示すものを1種以上配合することも可能である。

前期樹脂材料としては、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びその変性物、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。これらは使用に際して単独若しくは混合物として用いることができる。

【0014】

本発明の液晶樹脂組成物において、原料成分の配合手段は特に限定されない。例えば、必須成分としての前記液晶樹脂及び超高分子ポリエチレン、必要に応じてガラス繊維、タルク、ホウ酸アルミニウムウイスキー等の補強材や無機充填材、離型改良剤、熱安定剤等の各成分を各々別々に溶融混合機に供給するか、若しくはこれらの原料成分を乳鉢、ヘンシェルミキサー、ボールミル、リボンブレンダー等を利用して予備混合してから溶融混合機に供給することもできる。

【0015】

本発明の成形体は、前記液晶樹脂組成物を成形して得られる。該成形は、その用途に応じて公知の方法に準じて適宜行なうことができる。

本発明の成形体としては、例えば、電気・電子部品（スイッチ、リレー、コネクタ、ソケット等）、電気・電子部品や発光ダイオード・トランジスタ・IC等の素子の封止物、OA・AV機器（プリンター、複写機、ファクシミリ、ビデオデッキ、ビデオカメラ、フロッピーディスクドライブ、ハードディスクドライ

ブ、CD-ROMドライブ、光磁気ディスクドライブ等のケース、機構部品)、その他の機構部品(スチールカメラ、電磁波を用いた加熱調理器、自動車部品)等が好適に挙げられるがこれらに限定されない。

【0016】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～4及び比較例1～7

液晶樹脂として上記式(A₁)で示される構造単位を60モル%有し、内径1mm、長さ10mmのノズルを持つ毛細管レオメータを用い、100kg/cm²の荷重下において、4℃/分の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押し出すときに、溶融粘度が48000ポイズを示す流動温度が323℃となる液晶樹脂である、住友化学工業株式会社製の商品名「スミカスーパーLCP E6000」、ガラス繊維としてセントラルガラス株式会社製のミルドガラスファイバー、ポリエチレンとして三井化学株式会社製の商品名「ハイワックス」、「ハイゼックス」又は「ミリオン」の表1に示す各グレードを用い、表1に示す各組成でヘンシェルミキサーにより混合した。なお、比較例中の商品名「ハイワックス」の分子量は粘度法で、商品名「ハイゼックス」の分子量はGPCにより測定した重量平均分子量である。続いて、二軸押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30型)を用いて、シリンダー温度340℃で造粒し、樹脂組成物を得た。

次いで、得られた組成物を射出成型機(日精樹脂工業(株)製UH-1000型)と図1に示す離型抵抗測定金型を用いて、シリンダー温度350℃、金型温度130℃、射出速度一定で試料を成形し成形品取り出しに必要な圧力を測定し、この圧力を離型抵抗とした。また、成形機(日精樹脂工業株式会社PS40E5ASE)を用いJISK7113に規定されている小型引張試験片(1(1/2)号形)を成形し目視で観察し発泡の有無を調べた。これらの結果を表1に示す。なお、発泡の評価は、発泡なしを○、わずかに発泡有りを△、発泡有りを×とした。

表1から明らかなように、ポリエチレンを添加した組成物の離型抵抗は、無添

加品と比較して大幅に低下している。また、分子量の高いポリエチレンを添加した組成物においては、成形時の発泡が見られず良好な成形品が得られることが判った。

【0017】

【表1】

| | 液晶樹脂 (質量部) | ガラス繊維 (質量部) | ポリエチレン | | | 離型抵抗 (MPa) | 発泡 状況 |
|------|---------------|----------------|-------------|--------------|------|---------------|----------|
| | | | 種類 | 配合量 (質量部) | 分子量 | | |
| 実施例1 | 100 | 66.7 | ミリオン145M | 0.8 | 100万 | 0.3 | ○ |
| 実施例2 | 100 | 66.7 | ミリオン240S | 0.8 | 210万 | 2.3 | ○ |
| 実施例3 | 100 | 66.7 | ミリオン340M | 0.8 | 360万 | 0.2 | ○ |
| 実施例4 | 100 | 66.7 | ミリオン630M | 0.8 | 575万 | 5.8 | ○ |
| 比較例1 | 100 | 66.7 | 無添加 | 0 | — | 50.4 | ○ |
| 比較例2 | 100 | 66.7 | ハイクラス200P | 0.8 | 2000 | 10.2 | × |
| 比較例3 | 100 | 66.7 | ハイクラス800P | 0.8 | 8000 | 7.1 | × |
| 比較例4 | 100 | 66.7 | ハイクラス2100JP | 0.8 | 6万 | 4.1 | × |
| 比較例5 | 100 | 66.7 | ハイクラス3330FP | 0.8 | 10万 | 4.4 | × |
| 比較例6 | 100 | 66.7 | ハイクラス7000FP | 0.8 | 20万 | 3.8 | × |
| 比較例7 | 100 | 66.7 | ミリオン03S | 0.8 | 49万 | 2.8 | △ |

【0018】

【発明の効果】

本発明の液晶樹脂組成物は、液晶樹脂に、超高分子ポリエチレンを特定割合配合するので、成形時の離型性に優れ、成形品が離型時に変形あるいは破損する恐れが少ない。また成形時に発泡を生ずることが少ないため、安定的に成形品を生産することが可能である。

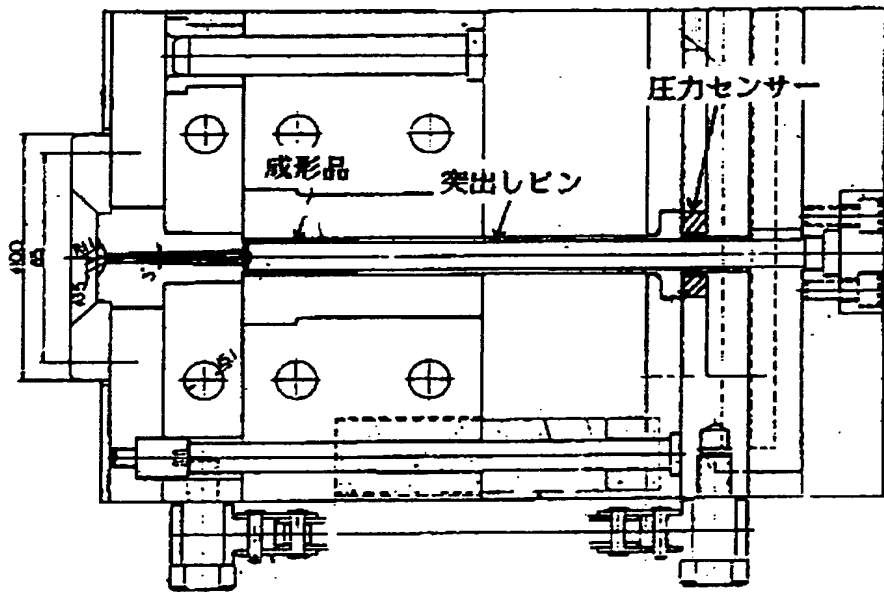
【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例及び比較例で行なった離型抵抗測定に使用した金型の概略図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形時の製品の変形による寸法精度不良、発泡不良および破損による生産低下等の問題を抑制すると共に、離型性に優れる液晶樹脂組成物およびそれを用いた成形体を提供すること。

【解決手段】 溶融状態で異方性液晶状態を呈する液晶樹脂 1 0 0 質量部に対し、分子量が 6 0 0 0 0 0 を超える超高分子量ポリエチレン 0 . 0 1 ~ 1 0 質量部を配合してなる液晶樹脂組成物、及び該液晶樹脂組成物を成形して得た成形体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社